Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004920

International filing date: 18 March 2005 (18.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-095796

Filing date: 29 March 2004 (29.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application: 2004年 3月29日

出 願 番 号

 Application Number:
 特願2004-095796

バリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is JP2004-095796

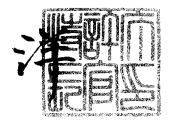
出 願 人

日東電工株式会社

Applicant(s):

2005年 4月13日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office)· 11]



【書類名】 特許願 【整理番号】 P 0 4 2 1 1 N D 【あて先】 特許庁長官殿 【国際特許分類】 G02B 5/30【発明者】 【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 【氏名】 宮武 稔 【発明者】 【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 【氏名】 吉見 裕之 【特許出願人】 【識別番号】 000003964 【氏名又は名称】 日東電工株式会社 【代理人】 【識別番号】 100092266 【弁理士】 【氏名又は名称】 鈴木 祟生 【電話番号】 0.6 - 6.838 - 0.505【選任した代理人】 【識別番号】 100104422 【弁理士】 【氏名又は名称】 梶崎 弘一 【電話番号】 06-6838-0505 【選任した代理人】 【識別番号】 100105717 【弁理士】 【氏名又は名称】 尾崎 雄三 【電話番号】 06-6838-0505 【選任した代理人】 【識別番号】 1 0 0 1 0 4 1 0 1 【弁理士】 【氏名又は名称】 谷口 俊彦 【電話番号】 06-6838-0505 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 074403 【納付金額】 21,000円 【提出物件の目録】 【物件名】 特許請求の範囲 【物件名】 明細書 【物件名】 図面 【物件名】 要約書

【包括委任状番号】 9903185

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

ヨウ素系吸光体を含有する透光性樹脂により形成されるマトリクス中に、微小領域が分散された構造のフィルムからなる散乱一二色性吸収複合型偏光子と、

固体ポリマーにより形成される透明フィルムであって、面内屈折率が最大となる方向を X軸、X軸に垂直な方向をY軸、フィルムの厚さ方向をZ軸とし、それぞれの軸方向の屈 折率をnx、ny、nzとしたとき、nx>ny>nzの特性を満足する複屈折性フィル ムを有することを特徴とする光学フィルム。

【請求項2】

吸収複合型偏光子の微小領域は、配向された複屈折材料により形成されていることを特徴とする請求項1記載の光学フィルム。

【請求項3】

複屈折材料は、少なくとも配向処理時点で液晶性を示すことを特徴とする請求項2記載の光学フィルム。

【請求項4】

吸収複合型偏光子の微小領域の複屈折が0.02以上であることを特徴とする請求項2 または3記載の光学フィルム。

【請求項5】

吸収複合型偏光子の微小領域を形成する複屈折材料と、透光性樹脂との各光軸方向に対する屈折率差は、

最大値を示す軸方向における屈折率差(△n¹)が0.03以上であり、

かつ Δn^{-1} 方向と直交する二方向の軸方向における屈折率差(Δn^{-2})が、前記 Δn^{-1} の 5 0 %以下であることを特徴とする請求項 2 \sim 4 のいずれかに記載の光学フィルム。

【請求項6】

吸収複合型偏光子のヨウ素系吸光体は、その吸収軸が、 $\triangle n^{-1}$ 方向に配向していることを特徴とする請求項 $1 \sim 5$ のいずれかに記載の光学フィルム。

【請求項7】

吸収複合型偏光子として用いられるフィルムが、延伸によって製造されたものであることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の光学フィルム。

【請求項8】

吸収複合型偏光子の微小領域は、 $\triangle n^2$ 方向の長さが $0.05\sim500$ μ mであることを特徴とする請求項 $1\sim7$ のいずれかに記載の光学フィルム。

【請求項9】

複屈折性フィルムが、液状化した固体ポリマーの展開層を固体化させて形成した透明フィルムであって、面内屈折率が最大となる方向をX軸、X軸に垂直な方向をY軸、フィルムの厚さ方向をZ軸とし、それぞれの軸方向の屈折率をnx、ny、nzとしたとき、(nx+ny)/ $2-nz=n\alpha$ としたとき、前記 $n\alpha$ が $0.005\sim0.3$ を満足する透明フィルムに、その面内で分子を配向させる処理を施しTnx>ny>nzの特性を付与した複屈折性フィルムであることを特徴とする光学フィルム。

【請求項10】

複屈折性フィルムを形成する固体ポリマーが、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリアミドイミドおよびポリエステルイミドから選ばれるいずれか少なくとも1種であることを特徴とする請求項1~9のいずれかに記載の光学フィルム

【請求項11】

複屈折性フィルムが、厚さを d として、(nx-ny) d=Re としたとき、 $Re \ge 1$ 0 n m を満足することを特徴とする請求項 $1 \sim 1$ 0 のいずれかに記載の光学フィルム。

【請求項12】

複屈折性フィルムが、溶媒に溶解させて液状化した固体ポリマーを支持基材上に展開して乾燥させ、その固体化物からなるnx≒nyの透明フィルムに伸張処理又は収縮処理の

一方又は両方を施して面内で分子を配向させることにより作製されてものであることを特 徴とする請求項 9~11のいずれかに記載の光学フィルム。

【請求項13】

前記吸収複合型偏光子と、複屈折性フィルムが、アクリル系透明粘着剤を介して固定積層されていることを特徴とする請求項1~12のいずれかに記載の光学フィルム。

【請求項14】

吸収複合型偏光子は、透過方向の直線偏光に対する透過率が80%以上、かつヘイズ値が5%以下であり、吸収方向の直線偏光に対するヘイズ値が30%以上であることを特徴とする請求項1~13のいずれかに記載の光学フィルム。

【請求項15】

請求項1~14のいずれかに記載の光学フィルムに、他の光学フィルムが少なくとも1枚積層されていることを特徴とする光学フィルム。

【請求項16】

請求項1~15のいずれかに記載の光学フィルムが用いられていることを特徴とする画像表示装置。

【請求項17】

液晶層を挟持する一対の基板からなる液晶セルと、当該液晶セルの両側に配置される一対の偏光板とを有する透過型液晶表示装置において、少なくとも一方の偏光板として請求項1~15のいずれかに記載の光学フィルムを当該光学フィルムの複屈折フィルム層側が液晶セル側になるように配置していることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項18】

液晶セルが、VAモードであることを特徴とする請求項17記載の液晶表示装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】光学フィルムおよび画像表示装置

【技術分野】

$[0\ 0\ 0\ 1\]$

本発明は、散乱一二色性吸収複合型偏光子と液晶セルによる位相差の光学補償等に好適な複屈折フィルムを有する光学フィルムに関する。当該光学フィルムは他の光学フィルムと積層して用いることができる。また本発明は、当該光学フィルムを用いた液晶表示装置、有機EL表示装置、CRT、PDP等の画像表示装置に関する。特に、本発明の光学フィルムは、VAモードの液晶表示装置に好適であり、クロスニコルに配置した偏光板間の光遮断を広範囲な方位角で達成でき、視野角やコントラストに優れる良表示品位を奏する

【背景技術】

[0002]

時計、携帯電話、PDA、ノートパソコン、パソコン用モニタ、DVDプレイヤー、TVなどでは液晶表示装置が急速に市場展開している。液晶表示装置は、液晶のスイッチングによる偏光状態変化を可視化させたものであり、その表示原理から偏光子が用いられている。特に、TV等の用途にはますます高輝度かつ高コントラストな表示が求められ、偏光子にも、より明るく(高透過率)、より高コントラスト(高偏光度)のものが開発され導入されている。

[0003]

従来、クロスニコルに配置した偏光板間において法線(正面)方向では透過軸と吸収軸が正常に機能して光の遮断が達成される場合においても、光軸に交差するズレ方位で視認すると光漏れが生じその視認の斜視角度を大きくするほど漏れ光が徐々に強くなる問題点があった。かかる問題は、偏光板を液晶セルの両側に偏光子と検光子の関係で機能するように配置して液晶表示装置を形成した場合に、光軸からズレた方位で斜視すると光漏れにより表示が低コントラスト化して表示品位が低下する難点として表出する。

$[0\ 0\ 0\ 4\]$

従って、液晶分子がセル基板に対し水平配向し透過時の複屈折で光漏れを生じて表示品位が低下しやすいTN型液晶セル等に対し、液晶分子がセル基板に対し略垂直に配向して光が偏光面の変化を殆ど生じずに透過する。これに対し、セルの両側に偏光板をクロスニコルに配置することで外部電圧無印加の非駆動時にセル基板に垂直な表示バネルの正面(法線)方向において光遮断が達成され良好な黒表示が形成されやすい垂直配向型(VA)の液晶セルがある。

$[0\ 0\ 0\ 5]$

[0006]

しかしながら従来方法では、R Z を増大させるために延伸倍率を大きくした場合にその精度が大きく低下する問題点があった。二軸延伸方法では、延伸温度と x 及び y 方向の延伸倍率にてR e と R Z を制御するが、そのR Z の増大には x 及び y 方向の延伸倍率を大きくする必要があり、そのためボーイング現象による光学軸の精度や、R e、R Z の精度が低下する。これを改良するために、ポリイミド樹脂等を支持基材上に展開し、乾燥させて n x $\stackrel{.}{=}$ n y の透明フィルムを作製したのち、伸張処理などを施すことにより前記課題の解

決が図られている(特許文献3)。

 $[0\ 0\ 0\ 7\]$

上記光学補償などにより高コントラストの液晶表示素子が達成されるとともに、更に、 良好な視認性が求められるようになっている。特に液晶TVなどの用途には、非常に高輝 度のバックライトが用いられるようになった。

[0008]

二色性吸収型偏光子としては、たとえば、ポリビニルアルコールにヨウ素を吸着させ、 延伸した構造のヨウ素系偏光子が高透過率、高偏光度を有することから広く用いられてい る(特許文献2参照)。しかし、ヨウ素系偏光子は短波長側の偏光度が相対的に低いため 、短波長側では黒表示での青抜け、白表示での黄色みなどの色相上の問題点を有する。

[0009]

またヨウ素系偏光子は、ヨウ素吸着の際にムラが発生しやすい。そのため、特に黒表示の際には、透過率のムラとして検出され、視認性を低下させるという問題があった。この問題を解決する方法としては、たとえば、ヨウ素系偏光子に吸着させるヨウ素の吸着量を増加させて、黒表示の際の透過率を人間の目の感知限界以下にする方法や、ムラそのものを発生しにくい延伸プロセスを採用する方法などが提案されている。しかしながら、前者は、黒表示の透過率と同時に、白表示の際の透過率も低下させてしまい、表示そのものが暗くなってしまう問題がある。また、後者は、プロセスそのものを置き換える必要があり、生産性を悪くしてしまう問題があった。

【特許文献1】特開平3-33719号公報

【特許文献2】特開平3-24502号公報

【特許文献3】特開2003-315541号公報

【特許文献4】特開2001-296427号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

 $[0\ 0\ 1\ 0\]$

本発明は、吸収型偏光子と複屈折性フィルムとが積層されている光学フィルムであって、広い視野角に亘り高いコントラストを有し、高透過率、かつ高偏光度を有し、黒表示の際の透過率のムラを抑えることができる光学フィルムを提供することを目的とする。

 $[0 \ 0 \ 1 \ 1]$

また本発明は、当該光学フィルムに、他の光学フィルムが少なくとも1枚積層されている光学フィルムを提供すること、さらには当該光学フィルムを用いた画像表示装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

 $[0\ 0\ 1\ 2]$

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下に示す光学フィルムにより前記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

 $[0\ 0\ 1\ 3]$

すなわち本発明は、ヨウ素系吸光体を含有する透光性樹脂により形成されるマトリクス中に、微小領域が分散された構造のフィルムからなる散乱一二色性吸収複合型偏光子と、 固体ポリマーにより形成される透明フィルムであって、面内屈折率が最大となる方向を X軸、X軸に垂直な方向をY軸、フィルムの厚さ方向をZ軸とし、それぞれの軸方向の屈

折率をnx、ny、nzとしたとき、nx>ny>nzの特性を満足する複屈折性フィルムを有することを特徴とする光学フィルム、に関する。

 $[0\ 0\ 1\ 4\]$

前記吸収複合型偏光子の微小領域は、配向された複屈折材料により形成されていることが好ましい。また前記複屈折材料は、少なくとも配向処理時点で液晶性を示すことが好ましい。

[0015]

上記本発明の偏光子は、透光性樹脂とヨウ素系吸光体で形成される偏光子をマトリクス

とし、また前記マトリクス中に、微小領域を分散させている。微小領域は配向された複屈 折材料により形成されていることが好ましく、特に微小領域は液晶性を示す材料により形 成されていることが好ましい。このようにヨウ素系吸光体による吸収二色性の機能に加え て、散乱異方性の機能を合わせ持たせることにより、2つの機能の相乗効果によって偏光 性能が向上し、透過率と偏光度を両立した視認性の良好な偏光子を得ている。

[0016]

異方散乱の散乱性能は、マトリクスと微小領域の屈折率差に起因する。微小領域を形成する材料が、たとえば、液晶性材料であれば、マトリクスの透光性樹脂に比べて、 Δ nの波長分散が高いため、散乱する軸の屈折率差が短波長側ほど大きくなり、短波長ほど散乱量が多い。そのため、短波長ほど偏光性能の向上効果が大きくなり、ヨウ素系偏光子のもつ短波長側の偏光性能の相対的低さを補って、高偏光かつ色相がニュートラルな偏光子を実現できる。

$[0\ 0\ 1\ 7\]$

かかる散乱一二色性吸収複合型偏光子と、前記nx>ny>nzの特性を付与した複屈折性フィルムとを組み合わせることにより、広い視野角に亘り高いコントラストを有し、高透過率、かつ高偏光度を有し、黒表示の際の透過率のムラを抑えることができる光学補償機能付き偏光板が得られる。

$[0\ 0\ 1\ 8]$

前記光学フィルムにおいて、吸収複合型偏光子の微小領域の複屈折が0.02以上であることが好ましい。微小領域に用いる材料は、より大きい異方散乱機能を獲得するという観点から前記複屈折を有するものが好ましく用いられる。

$[0\ 0\ 1\ 9\]$

前記光学フィルムにおいて、吸収複合型偏光子の微小領域を形成する複屈折材料と、透 光性樹脂との各光軸方向に対する屈折率差は、

最大値を示す軸方向における屈折率差($\triangle n^{\perp}$)が 0.03以上であり、

かつ \triangle \mathbf{n}^{\perp} 方向と直交する二方向の軸方向における屈折率差(\triangle \mathbf{n}^{2})が、前記 \triangle \mathbf{n}^{\perp} の 50%以下であることが好ましい。

[0020]

各光軸方向に対する前記屈折率差(\triangle n 1)、(\triangle n 2)を、前記範囲に制御することで、米国特許第2123902号明細書で提案されるような、 \triangle n 1 方向の直線偏光のみを選択的に散乱させた機能を有する散乱異方性フィルムとすることができる。すなわち、 \triangle n 1 方向では屈折率差が大きいため、直線偏光を散乱させ、一方、 \triangle n 2 方向では屈折率差が小さいため、直線偏光を透過させることができる。なお、 \triangle n 1 方向と直交する二方向の軸方向における屈折率差(\triangle n 2)はともに等しいことが好ましい。

$[0\ 0\ 2\ 1]$

散乱異方性を高くするには、 $\triangle n^1$ 方向の屈折率差($\triangle n^1$)を、0.03以上、好ましくは0.05以上、特に好ましくは0.10以上とするのが好ましい。また $\triangle n^1$ 方向と直交する二方向の屈折率差($\triangle n^2$)は、前記 $\triangle n^1$ の50%以下、さらには30%以下であるのが好ましい。

[0022]

前記光学フィルムにおいて、吸収複合型偏光子のヨウ素系吸光体は、当該材料の吸収軸が、 $\triangle n^{\perp}$ 方向に配向していることが好ましい。

[0023]

マトリクス中のヨウ素系吸光体を、その材料の吸収軸が前記 \triangle n¹方向に平行になるように配向させることにより、散乱偏光方向である \triangle n¹方向の直線偏光を選択的に吸収させることができる。その結果、入射光のうち \triangle n²方向の直線偏光成分は、異方散乱性能を有しない従来型のヨウ素系偏光子と同じく、散乱されることなく透過する。一方、 \triangle n¹方向の直線偏光成分は散乱され、かつヨウ素系吸光体によって吸収される。通常、吸収は、吸収係数と厚みによって決定される。このように光が散乱された場合、散乱がない場合に比べて光路長が飛躍的に長くなる。結果として \triangle n¹方向の偏光成分は従来のヨウ素

偏光子と比べ、余分に吸収される。つまり同じ透過率でより高い偏光度が得られる。

[0024]

以下、理想的なモデルについて詳細に説明する。一般に直線偏光子に用いられる二つの主透過率(第1主透過率 k_1 (透過率最大方位= Δ n^2 方向の直線偏光透過率)、第2主透過率 k_2 (透過率最小方向= Δ n^1 方向の直線偏光透過率))を用いて以下議論する。

[0025]

市販のヨウ素系偏光子ではヨウ素系吸光体が一方向に配向しているとすれば、平行透過率、偏光度はそれぞれ、

平行透過率= 0.5×((k_1)²+(k_2)²)、

偏光度= $(k_1 - k_2)$ / $(k_1 + k_2)$ 、で表される。

[0026]

[0027]

つまり、この場合の平行透過率、偏光度は、

平行透過率=0.5×((k_1)²+(k_2 ')²)、

偏光度= (k_1-k_2') / (k_1+k_2') 、で表される。

[0028]

[0029]

前記光学フィルムにおいて、吸収複合型偏光子として用いるフィルムは、延伸によって 製造されたものを好適に用いることができる。

[0030]

前記光学フィルムにおいて、吸収複合型偏光子の微小領域は、 \triangle n 2 方向の長さが0. $0.5 \sim 5.0.0$ μ mであることが好ましい。

 $[0\ 0\ 3\ 1]$

可視光領域の波長のうち、振動面を \triangle n¹方向に有する直線偏光を強く散乱させるためには、分散分布している微小領域は、 \triangle n²方向の長さが0.05 \sim 500 μ m、好ましくは0. $5\sim$ 100 μ mとなるように制御されることが好ましい。微小領域の \triangle n²方向の長さが波長に比べて短すぎると十分に散乱が起こらない。一方、微小領域の \triangle n²方向の長さが長すぎるとフィルム強度が低下したり、微小領域を形成する液晶性材料が、微小領域中で十分に配向しないなどの問題が生じるおそれがある。

[0032]

前記光学フィルムにおいて、複屈折性フィルムが、液状化した固体ポリマーの展開層を固体化させて形成した透明フィルムであって、面内屈折率が最大となる方向をX軸、X軸に垂直な方向をY軸、フィルムの厚さ方向をZ軸とし、それぞれの軸方向の屈折率をnx、ny、nzとしたとき、(nx+ny)/ $2-nz=n\alpha$ としたとき、前記 $n\alpha$ が0.005~0.3を満足する透明フィルムに、その面内で分子を配向させる処理を施してnx>ny>nzの特性を付与した複屈折性フィルムを好適に用いることができる。

[0033]

前記光学フィルムにおいて、複屈折性フィルムを形成する固体ポリマーとしては、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリアミドイミドおよびポリエステルイミドから選ばれるいずれか少なくとも1種を用いることができる。

[0034]

前記光学フィルムにおいて、複屈折性フィルムは、厚さを d として、(n x - n y) d = R e としたとき、R e \geq 1 0 n m e 満足することが好ましい。

[0035]

前記光学フィルムにおいて、複屈折性フィルムは、溶媒に溶解させて液状化した固体ポリマーを支持基材上に展開して乾燥させ、その固体化物からなるnx≒nyの透明フィルムに伸張処理又は収縮処理の一方又は両方を施して面内で分子を配向させることにより作製することができる。

[0036]

前記吸収複合型偏光子と、複屈折フィルムは、アクリル系透明粘着剤を介して固定積層されていることが好ましい。吸収複合型偏光子、複屈折フィルムを、ただ重ね置いただけでは間隙なく積層することは難しい。したがって、これらは透光性の接着剤や粘着剤によって貼り合わせることが好ましい。貼り合わせの簡便性の観点より粘着剤が好ましく、透明性、粘着特性、耐候性、耐熱性の観点からアクリル系粘着剤が好ましい。

[0037]

前記光学フィルムにおいて、吸収複合型偏光子は、透過方向の直線偏光に対する透過率が80%以上、かつヘイズ値が5%以下であり、吸収方向の直線偏光に対するヘイズ値が30%以上であることが好ましい。

[0038]

前記透過率、ヘイズ値を有する本発明の吸収複合型偏光子は、透過方向の直線偏光に対しては高い透過率と良好な視認性を保有し、かつ吸収方向の直線偏光に対しては強い光拡散性を有している。したがって、簡便な方法にて、他の光学特性を犠牲にすることなく、高透過率、かつ高偏光度を有し、黒表示の際の透過率のムラを抑えることができる。

[0039]

本発明の吸収複合型偏光子は、透過方向の直線偏光、すなわち前記ヨウ素系吸光体の最大吸収方向とは直交する方向の直線偏光に対しては、可及的に高い透過率を有するものが好ましく、入射した直線偏光の光強度を100としたとき80%以上の光線透過率を有することが好ましい。光線透過率は85%以上がより好ましく、さらには光線透過率88%以上であるのが好ましい。ここで光線透過率は、積分球付き分光光度計を用いて測定された380nm~780nmの分光透過率よりCIE1931 XYZ表色系に基づき算出したY値に相当する。なお、偏光子の表裏面の空気界面により約8%~10%が反射されるため、理想的極限は100%からこの表面反射分を差し引いたものとなる。

$[0 \ 0 \ 4 \ 0]$

また本発明の吸収複合型偏光子は透過方向の直線偏光は表示画像の視認性の明瞭性の観点より散乱されないことが望ましい。そのため、透過方向の直線偏光に対するヘイズ値は、好ましくは5%以下、さらに好ましくは3%以下である。一方、吸収複合型偏光子は吸収方向の直線偏光、すなわち前記ョウ素系吸光体の最大吸収方向の直線偏光は局所的な透過率バラツキによるムラを散乱により隠蔽する観点より強く散乱されることが望ましい。そのため、吸収方向の直線偏光に対するヘイズ値は30%以上であることが好ましい。より好ましくは40%以上、さらに好ましくは50%以上である。なお、ヘイズ値は、JIS K 7136 (プラスチック一透明材料のヘーズの求め方)に基づいて測定した値である。

$[0\ 0\ 4\ 1]$

前記光学特性は、偏光子の吸収二色性の機能に加えて、散乱異方性の機能が複合化されたことによって引き起こされるものである。同様のことが、米国特許第2123902号明細書や、特開平9-274108号公報や特開平9-297204号公報に記載されている、直線偏光のみを選択的に散乱させる機能を有した散乱異方性フィルムと、二色性吸

収型偏光子とを散乱最大の軸と吸収最大の軸が平行となるような軸配置にて重畳することによっても達成可能と考えられる。しかし、これらは、別途、散乱異方性フィルムを形成する必要性があることや、重畳の際の軸合わせ精度が問題となること、さらに単に、重ね置いた場合は、前述した吸収される偏光の光路長増大効果が期待できず、高透過、高偏光度が達成されにくい。

[0042]

また本発明は、前記光学フィルムに、他の光学フィルムが少なくとも 1 枚積層されていることを特徴とする光学フィルム、に関する。

[0043]

さらに本発明は、前記光学フィルムが用いられていることを特徴とする画像表示装置、 に関する。

[0044]

本発明の光学フィルムは、液晶層を挟持する一対の基板からなる液晶セルと、当該液晶セルの両側に配置される一対の偏光板とを有する透過型液晶表示装置への適用が好適であり、少なくとも一方の偏光板として、前記光学フィルムを当該光学フィルムの複屈折フィルム層側が液晶セル側になるように配置するのが好ましい。液晶セルとしては、VAモードの液晶セルへの適用が好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

[0045]

本発明の光学フィルムは、散乱一二色性吸収複合型偏光子と、前記nx>ny>nzの特性を満足する複屈折性フィルムと、が積層されている。

$[0\ 0\ 4\ 6]$

まず本発明の散乱一二色性吸収複合型偏光子を図面を参照しながら説明する。図1は、本発明の吸収複合型偏光子の概念図であり、ヨウ素系吸光体2を含有する透光性樹脂1によりフィルムが形成されており、当該フィルムをマトリクスとして、微小領域3が分散された構造を有する。このように本発明の吸収複合型偏光子は、ヨウ素系吸光体2が、マトリクスであるフィルムを形成する透光性熱可塑性樹脂1中により存在するが、ヨウ素系吸光体2は、微小領域3にも光学的に影響を及ぼさない程度に存在させることもできる。

$[0\ 0\ 4\ 7]$

図1は、微小領域3と、透光性樹脂1との屈折率差が最大値を示す軸方向(\triangle n 1 方向)に、ヨウ素系吸光体2が配向している場合の例である。微小領域3では、 \triangle n 1 方向の偏光成分は散乱している。図1では、フィルム面内の一方向にある \triangle n 1 方向は吸収軸となっている。フィルム面内において \triangle n 1 方向に直交する \triangle n 2 方向は透過軸となっている。なお、 \triangle n 1 方向に直交するもう一つの \triangle n 2 方向は厚み方向である。

$[0\ 0\ 4\ 8]$

透光性樹脂1は、可視光領域において透光性を有し、ヨウ素系吸光体を分散吸着するものを特に制限なく使用できる。透光性樹脂1としては、透光性の水溶性樹脂があげられる。たとえば、従来より偏光子に用いられているポリビニルアルコールまたはその誘導体があげられる。ポリビニルアルコールの誘導体としては、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール等があげられる他、エチレン、プロピレン等のオレフィン、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸そのアルキルエステル、アクリルアミド等で変性したものがあげられる。また透光性樹脂1としては、例えばポリビニルピロリドン系樹脂、アミロース系樹脂等があげられる。前記透光性樹脂1は、成形歪み等による配向複屈折を生じにくい等方性を有するものでもよく、配向複屈折を生じやすい異方性を有するものでもよい。

[0049]

また透光性樹脂1としては、例えばポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂;ポリスチレンやアクリロニトリル・スチレン共重合体(AS樹脂)等のスチレン系樹脂;ポリエチレン、ポリプロピレン、シクロ系ないしはノルボルネン構造を有するポリオレフィン、エチレン・プロピレン共重合体等のオレフィン系

樹脂等があげられる。さらには、塩化ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂、アミド系樹脂、イミド系樹脂、スルホン系ポリマー、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂ポリマー、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、ビニルブチラール系樹脂、アリレート系樹脂、ポリオキシメチレン系樹脂、シリコーン系樹脂、ウレタン系樹脂等があげられる。これらは1種または2種以上を組み合わせることができる。また、フェノール系、メラミン系、アクリル系、ウレタン系、アクリルウレタン系、エポキシ系、シリコーン系等の熱硬化型または紫外線硬化型の樹脂の硬化物を用いることもできる。

[0050]

微小領域3を形成する材料は、等方性か複屈折を有するかは特に限定されるものではないが、複屈折材料が好ましい。また複屈折材料は、少なくとも配向処理時点で液晶性を示すもの(以下、液晶性材料という)が好ましく用いられる。すなわち、液晶性材料は、配向処理時点で液晶性を示していれば、形成された微小領域3においては液晶性を示していてもよく、液晶性を喪失していてもよい。

$[0\ 0\ 5\ 1]$

微小領域3を形成する材料は複屈折材料(液晶性材料)は、ネマチック液晶性、スメクチック液晶性、コレステリック液晶性のいずれでもよく、またリオトロピック液晶性のものでもよい。また、複屈折材料は、液晶性熱可塑樹脂でもよく、液晶性単量体の重合により形成されていてもよい。液晶性材料が液晶性熱可塑樹脂の場合には、最終的に得られる構造体の耐熱性の観点から、ガラス転移温度の高いものが好ましい。少なくとも室温ではガラス状態であるものを用いるのが好ましい。液晶性熱可塑性樹脂は、通常、加熱により配向し、冷却して固定させて、液晶性を維持したまま微小領域3を形成する。液晶性単量体は配合後に、重合、架橋等により固定した状態で微小領域3を形成させることができるが、形成した微小領域3では液晶性が喪失されてしまうものがある。

[0052]

前記液晶性熱可塑性樹脂としては、主鎖型、側鎖型またはこれらの複合型の各種骨格のポリマーを特に制限なく使用できる。主鎖型の液晶ポリマーとしては、芳香族単位等からなるメソゲン基を結合した構造を有する縮合系のポリマー、たとえば、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリカーボネート系、ポリエステルイミド系などのポリマーがあげられる。メソゲン基となる前記芳香族単位としては、フェニル系、ビフェニル系、ナフタレン系のものがあげられ、これら芳香族単位は、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基等の置換基を有していてもよい。

$[0\ 0\ 5\ 3]$

側鎖型の液晶ポリマーとしては、ポリアクリレート系、ポリメタクリレート系、ポリーαーハローアクリレート系、ポリーαーハローシアノアクリレート系、ポリアクリルアクリルート系、ポリアクリルート系、ポリアクリルート系、ポリアクリルート系、ポリアクリルート系、ポリアクリルート系、ポリアクリルート系、ポリアクリルート系、ポリアクリルート系、ポリアクリルート系、ポリアクリルート系、ポリアクリルート系、ポリアクリルート系、ポリアン基となる前記環状単位としては、たとえば、ビフェニル系、アンボンがエート系、フェニルシクロへキサン系、ジフェニルアンがエート系、ビシクロへキサン系、シクロへキシルベンゼン系、フェニル系等があげられる。なお、これら環状単位の末端は、たとえば、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、ハロゲン基、ハロアルキル基、ハロアルオール基、アルコキシ基、ハロゲン基を有するものを用いることができる。

[0054]

また、いずれの液晶ポリマーのメソゲン基も屈曲性を付与するスペーサー部を介して結合していてもよい。スペーサー部としては、ポリメチレン鎖、ポリオキシメチレン鎖等があげられる。スペーサー部を形成する構造単位の繰り返し数は、メソゲン部の化学構造により適宜に決定されるがポリメチレン鎖の繰り返し単位は0~20、好ましくは2~12、ポリオキシメチレン鎖の繰り返し単位は0~10、好ましくは1~3である。

[0055]

前記液晶性熱可塑樹脂は、ガラス転移温度50℃以上、さらには80℃以上であることが好ましい。また、重量平均分子量が2千~10万程度のものが好ましい。

[0056]

液晶性単量体としては、末端にアクリロイル基、メタクリロイル基等の重合性官能基を有し、これに前記環状単位等からなるメソゲン基、スペーサー部を有するものがあげられる。また重合性官能基として、アクリロイル基、メタアクリロイル基等を2つ以上有するものを用いて架橋構造を導入して耐久性を向上させることもできる。

[0057]

微小領域3を形成する材料は、前記液晶性材料に全てが限定されるものではなく、マトリクス材料と異なる素材であれば、非液晶性の樹脂を用いることができる。樹脂としては、ポリビニルアルコールとその誘導体、ポリオレフィン、ポリアリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ボリエチレンテレフタレート、アクリルスチレン共重合体などがあげられる。また微小領域3を形成する材料としては、複屈折を持たない粒子などを用いることができる。当該微粒子としては、たとえば、ポリアクリレート、アクリルスチレン共重合体などの樹脂があげられる。微粒子のサイズは特に制限されないが、0.05~500μm、好ましくは0.5~100μmの粒子径のものが用いられる。微小領域3を形成する材料は、前記液晶性材料が好ましいが、前記液晶性材料には非液晶性材料を混入して用いることができる。さらには微小領域3を形成する材料にて、非液晶性材料を単独で使用することもできる。

[0058]

ヨウ素系吸光体は、ヨウ素からなる、可視光を吸収する種のことを意味し、一般には、透光性の水溶性樹脂(特にポリビニルアルコール系樹脂)とポリヨウ素イオン(I_3 , I_5) との相互作用によって生じると考えられている。ヨウ素系吸光体はヨウ素錯体ともいわれる。ポリヨウ素イオンは、ヨウ素とヨウ化物イオンから生成させると考えられている。

[0059]

ヨウ素系吸光体は、少なくとも $400\sim700$ nmの波長帯域に吸収領域を有するものが好適に用いられる。

[0060]

ヨウ素系吸光体の代わりに用いることができる二色性吸収材料としては吸収二色性染料や顔料等があげられる。本発明では二色性吸収材料としてヨウ素系吸光体を用いることが好ましい。特にマトリクス材料である透光性樹脂1としてポリビニルアルコール等の透光性の水溶性樹脂を用いる場合には、ヨウ素系吸光体が高偏光度、高透過率の点から好ましい。

$[0\ 0\ 6\ 1]$

吸収二色性染料としては、耐熱性を有し、複屈折材料の前記液晶性材料を加熱して配向させる場合にも、分解や変質により二色性を喪失しないものが好ましく用いられる。前記の通り、吸収二色性染料は、可視光波長領域に二色比3以上の吸収帯を少なくとも1箇所以上有する染料であることが好ましい。二色比を評価する尺度としては、たとえば、染料を溶解させた適当な液晶材料を用いてホモジニアス配向の液晶セルを作成し、そのセルを用いて測定した偏光吸収スペクトルにおける吸収極大波長での吸収二色比が用いられる。当該評価法において、例えば標準液晶としてメルク社製のE-7を使用した場合には、用いる染料としては、吸収波長での二色比の目安値は3以上、好ましくは6以上、さらに好ましくは9以上である。

$[0\ 0\ 6\ 2]$

かかる高二色比を有する染料としては、染料系偏光子に好ましく用いられているアゾ系、ペリレン系、アントラキノン系の染料があげられる、これら染料は混合系染料などがとして用いることができる。これら染料は、例えば、特開昭 5 4 - 7 6 1 7 1 号公報等に詳しい。

[0063]

なお、カラー偏光子を形成する場合には、その特性に見合った吸収波長を有する染料を 用いることができる。また、ニュートラルグレーの偏光子を形成する場合には、可視光全 域に吸収が起こるように、二種類以上の染料を適宜混合して用いる。

$[0\ 0\ 6\ 4\]$

本発明の散乱一二色性吸収複合型偏光子は、ヨウ素系吸光体 2 を含有する透光性樹脂 1 によりマトリクスを形成したフィルムを作製するとともに、当該マトリクス中に、微小領域 3 (たとえば、液晶性材料により形成された、配向された複屈折材料)を分散させる。また、フィルム中において、前記 \triangle n 1 方向の屈折率差(\triangle n 1)、 \triangle n 2 方向の屈折率差(\triangle n 2)が前記範囲になるように制御する。

[0065]

かかる本発明の吸収複合型偏光子の製造工程は、特に制限されないが、たとえば、

- (1)マトリクスとなる透光性樹脂に、微小領域となる材料(以下、微小領域となる材料として液晶性材料を用いた場合を代表例として説明する。他の材料の場合も液晶性材料に準ずる。)が分散された混合溶液を製造する工程、
- (2)前記(1)の混合溶液をフィルム化する工程、
- (3)前記(2)で得られたフィルムを配向(延伸)する工程、
- (4)前記マトリクスとなる透光性樹脂に、ヨウ素系吸光体を分散させる(染色する)工程、

を施すことにより得られる。なお、工程(1)乃至(4)の順序は適宜に決定できる。

[0066]

前記工程(1)では、まず、マトリクスを形成する透光性樹脂に、微小領域となる液晶性材料を分散した混合溶液を調製する。当該混合溶液の調製法は、特に制限されないが、れ前記マトリクス成分(透光性樹脂)と液晶性材料の相分離現象を利用する方法があれる。たとえば、液晶性材料を形成する材料の溶液を界面活性剤などの分散剤を必ずる方法などあげられる。前記混合溶液の調製において、マトリクスを形成する材料の溶液を界面活性剤などの分散剤をでして、分散させる方法などあげられる。前記混合溶液の調製において、で、カーなくでもある。光性材料と微小領域となる液晶性材料の使用量は、特に制限されないが、透光性樹脂100重量部に対して、液晶性材料を0・01~100重量部、好ましくは0・1~10重量部に対して、液晶性材料を0・01~100重量部、好ましくは0・1~10重量である。液晶性材料を0・01~100重量部、好ましくは0・10~10点ととったとえば、水、トルエン、キシレン、シクロ、キサン、ジクロ、トリクロスをサン、シクロ、トリクロ、シのロ、シのロ、シのロ、カーンのは、たとえば、水、トルエン、メチルイソブチルケトン、シクロ、シのロス・カーンのである。マトリクス成分の溶媒とは同一でもよく異種でもよい。

$[0\ 0\ 6\ 7]$

前記工程(2)において、フィルム形成後の乾燥工程で発泡を低減させるためには、工程(1)における混合溶液の調製において、微小領域を形成する液晶性材料を溶解するための溶媒を用いない方が好ましい。たとえば、溶媒を用いない場合には、マトリクスを形成する透光性材料の水溶液に液晶性材料を直接添加し、液晶性材料をより小さく均一に分散させるために液晶温度範囲以上で加熱し分散させる方法等などがあげられる。

[0068]

なお、マトリクス成分の溶液、液晶性材料の溶液、または混合溶液中には、分散剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、難燃剤、酸化防止剤、可塑剤、離型剤、滑剤、着色剤等の各種の添加剤を本発明の目的を阻害しない範囲で含有させることができる。

$[0\ 0\ 6\ 9\]$

前記混合溶液をフィルム化する工程(2)では、前記混合溶液を加熱乾燥し、溶媒を除去することにより、マトリクス中に微小領域が分散されたフィルムを作製する。フィルムの形成方法としては、キャスティング法、押出成形法、射出成形法、ロール成形法、流延

成形法などの各種の方法を採用できる。フィルム成形にあたっては、フィルム中の微小領域のサイズが、最終的に \triangle n 2 方向が0. 05 \sim 500 μ mになるように制御する。混合溶液の粘度、混合溶液の溶媒の選択、組み合わせ、分散剤、混合溶媒の熱プロセス(冷却速度)、乾燥速度を調整することにより、微小領域の大きさや分散性を制御することができる。たとえば、マトリクスを形成する高せん断力のかかるような高粘度の透光性樹脂と微小領域となる液晶性材料の混合溶液を液晶温度範囲以上に加熱しながらホモミキサー等の撹拌機により分散させることによって微小領域を、より小さく分散させることができる

[0070]

前記フィルムを配向する工程(3)は、フィルムを延伸することにより行うことができる。延伸は、一軸延伸、二軸延伸、斜め延伸などがあげられるが、通常、一軸延伸を行なう。延伸方法は、空気中での乾式延伸、水系浴中での湿式延伸のいずれでもよい。湿式延伸延を採用する場合には、水系浴中に、適宜に添加剤(ホウ酸等のホウ素化合物、アルカリ金属のヨウ化物等)を含有させることができる。延伸倍率は特に制限されないが、通常、2~10倍程度とするのが好ましい。

$[0\ 0\ 7\ 1]$

かかる延伸により、ヨウ素系吸光体を延伸軸方向に配向させることができる。また、微小領域において複屈折材料となる液晶性材料は、上記延伸により微小領域中で延伸方向に配向され複屈折を発現させる。

[0072]

微小領域は延伸に応じて変形することが望ましい。微小領域が非液晶性材料の場合は延伸温度が樹脂のガラス転移温度付近、微小領域が液晶性材料の場合は延伸時の温度で液晶性材料がネマチック相またはスメクチック相等の液晶状態または等方相状態になる温度を選択するのが望ましい。延伸時点で配向が不十分な場合には、別途、加熱配向処理などの工程を加えてもよい。

[0073]

液晶性材料の配向には上記延伸に加え、電場や磁場などの外場を用いてもよい。また液 晶性材料にアゾベンゼンなどの光反応性物質を混合したり、液晶性材料にシンナモイル基 等の光反応性基を導入したものを用い、これを光照射などの配向処理によって配向させて もよい。さらには延伸処理と以上に述べた配向処理を併用することもできる。液晶性材料 が、液晶性熱可塑樹脂の場合には、延伸時に配向させた後、室温に冷却させることにより 配向が固定化され安定化される。液晶性単量体は、配向していれば目的の光学特性が発揮 されるため、必ずしも硬化している必要はない。だたし、液晶性単量体で等方転移温度が 低いものは、少し温度がかかることにより等方状態になってしまう。こうなると異方散乱 でなくなって、逆に偏光性能が悪くなくので、このような場合には硬化させるのが好まし い。また液晶性単量体には室温で放置すると結晶化するものが多くあり、こうなると異方 散乱でなくなって、逆に偏光性能が悪くなくので、このような場合にも硬化させるのが好 ましい。かかる観点からすれば、配向状態をどのような条件下においても安定に存在させ るためには、液晶性単量体を硬化することが好ましい。液晶性単量体の硬化は、たとえば 、光重合開始剤と混合してマトリクス成分の溶液中に分散し、配向後、いずれかのタイミ ング(ヨウ素系吸光体による染色前、染色後)において紫外線等を照射して硬化し、配向 を安定化させる。望ましくは、ヨウ素系吸光体による染色前である。

$[0 \ 0 \ 7 \ 4]$

前記マトリクスとなる透光性樹脂に、ヨウ素系吸光体を分散させる工程(4)は、一般には、ヨウ素をヨウ化カリウム等のアルカリ金属のヨウ化物等の助剤とともに溶解させた水系浴に前記フィルムを浸漬する方法があげられる。前述したように、マトリクス中に分散されたヨウ素とマトリクス樹脂との相互作用によりヨウ素系吸光体が形成される。浸漬させるタイミングとしては、前記延伸工程(3)の前でも後でもよい。なお、ヨウ素系吸光体は、一般に延伸工程を経ることによって著しく形成される。ヨウ素を含有する水系浴の濃度、アルカリ金属のヨウ化物などの助剤の割合は特に制限されず、一般的なヨウ素染

色法を採用でき、前記濃度等は任意に変更することができる。

[0075]

得られる偏光子中におけるヨウ素の割合は特に制限されないが、透光性樹脂とヨウ素の割合が、透光性樹脂100重量部に対して、ヨウ素が $0.05\sim50$ 重量部程度、さらには $0.1\sim10$ 重量部となるように制御するのが好ましい。

[0076]

なお、二色性吸収材料として吸収二色性染料を用いる場合、得られる偏光子中における吸収二色性染料の割合は特に制限されないが、透光性熱可塑性樹脂と吸収二色性染料の割合が、透光性熱可塑性樹脂100重量部に対して、吸収二色性染料が0.01~100重量部程度、さらには0.05~50重量部となるように制御するのが好ましい。

[0077]

吸収複合型偏光子の作製にあたっては、前記工程(1)乃至(4)の他に、様々な目的のための工程(5)を施すことができる。工程(5)としては、たとえば、主にフィルムのヨウ素染色効率を向上させる目的として、水浴にフィルムを浸漬して膨潤させる工程があげられる。また、任意の添加物を溶解させた水浴に浸漬する工程等があげられる。主に水溶性樹脂(マトリクス)に架橋を施す目的のため、ホウ酸、ホウ砂などの添加剤を含有する水溶液にフィルムを浸漬する工程があげられる。なお、主に、分散したヨウ素系吸光体の量バランスを調節し、色相を調節することを目的として、アルカリ金属のヨウ化物などの添加剤を含有する水溶液にフィルムを浸漬する工程があげられる。

[0078]

前記フィルムを配向(延伸)延伸する工程(3)、マトリクス樹脂にヨウ素系吸光体を分散染色する工程(4)および上記工程(5)は、工程(3)、(4)が少なくとも1回ずつあれば、工程の回数、順序、条件(浴温度や浸漬時間など)は任意に選択でき、各工程は別々に行ってもよく、複数の工程を同時に行ってもよい。例えば、工程(5)の架橋工程と延伸工程(3)を同時に行ってもよい。

[0079]

また、染色に用いるヨウ素系吸光体や、架橋に用いるホウ酸などは、上記のようにフィルムを水溶液への浸漬させることによって、フィルム中へ浸透させる方法の代わりに、工程(1)において混合溶液を調製前または調製後で、工程(2)のフィルム化前に任意の種類、量を添加する方法を採用することもできる。また両方法を併用してもよい。ただし、工程(3)において、延伸時等に高温(例えば80℃以上)にする必要がある場合であって、ヨウ素系吸光体が該温度で劣化してしまう場合には、ヨウ素系吸光体を分散染色する工程(4)は工程(3)の後にするのが望ましい。

[0080]

以上の処理をしたフィルムは、適当な条件で乾燥されることが望ましい。乾燥は常法に従って行われる。

[0081]

得られた偏光子(フィルム)の厚さは特に制限されないが、通常、 $1 \mu m$ から3 m m、好ましくは $5 \mu m$ から1 m m、さらに好ましくは $1 0 \sim 5 0 0 \mu m$ である。

[0082]

このようにして得られた偏光子は、通常、延伸方向において、微小領域を形成する複屈折材料の屈折率とマトリクス樹脂の屈折率の大小関係は特になく、延伸方向が \triangle n 1 方向になっている。延伸軸と直交する二つの垂直方向は \triangle n 2 方向となっている。また、ヨウ素系吸光体は延伸方向が、最大吸収を示す方向になっており、吸収+散乱の効果が最大限発現された偏光子になっている。

[0083]

得られた偏光子は、常法に従って、その少なくとも片面に、前記透光性層として透明保護層を設けた偏光板とすることができる。透明保護層はポリマーによる塗布層として、またはフィルムのラミネート層等として設けることができる。透明保護層を形成する、透明ポリマーまたはフィルム材料としては、適宜な透明材料を用いうるが、透明性や機械的強

度、熱安定性や水分遮断性などに優れるものが好ましく用いられる。前記透明保護層を形成する材料としては、例えばボリエチレンテレフタレートやボリエチレンナフタレート等のポリエステル系ポリマー、二酢酸セルロースや三酢酸セルロース等のセルロース系ポリマー、ボリメチルメタクリレート等のアクリル系ポリマー、ボリスチレンやアクリニトリル・スチレン共重合体(AS樹脂)等のスチレン系ポリマー、ボリカーボネートポリマーなどがあげられる。また、ボリエチレン、ボリプロピレン共重合体の如きポリオレフィン、エチレン・プロピレン共重合体の如きポリオレフィン系ボリマー、塩化ビニル系ボリマー、ボリエーテルスルホン系ポリマー、ボリフェニレンスルフィド系ポリマー、ポリフィー、ボリフェニレンスルフィド系ポリマー、ボリコール系ポリマー、塩化ビニリデン系ポリマー、エボキシ系ポリマー、あるいは前記ボリマー、ボリオキシメチレン系ポリマー、エボキシ系ポリマー、あるいは前記ボリマー、ボリオキシメチレン系ポリマー、エボキシ系ポリマー、あるいは前記ボリマー、ボリオキシメチレン系ポリマーの例としてあげられる。

[0084]

また、特開2001-343529号公報(WO01/37007)に記載のポリマーフィルム、たとえば、(A)側鎖に置換および/または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂と、(B)側鎖に置換および/非置換フェニルならびにニトリル基を有する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物があげられる。具体例としてはイソブチレンとNーメチルマレイミドからなる交互共重合体とアクリロニトリル・スチレン共重合体とを含有する樹脂組成物のフィルムがあげられる。フィルムは樹脂組成物の混合押出品などからなるフィルムを用いることができる。

[0085]

偏光特性や耐久性などの点より、特に好ましく用いることができる透明保護層は、表面をアルカリなどでケン化処理したトリアセチルセルロースフィルムである。透明保護層の厚さは、任意であるが一般には偏光板の薄型化などを目的に $500\mu m$ 以下、さらには $1\sim300\mu m$ 、特に $5\sim300\mu m$ が好ましい。なお、偏光子の両側に透明保護層を設ける場合は、その表裏で異なるポリマー等からなる保護フィルムを用いることができる。

[0086]

また、保護フィルムは、できるだけ色付きがないことが好ましい。したがって、Rth=[(nx+ny)/2-nz]・d(ただし、nx、nyはフィルム平面内の主屈折率、nzはフィルム厚方向の屈折率、dはフィルム厚みである)で表されるフィルム厚み方向の位相差値が $-90nm\sim+75nm$ である保護フィルムが好ましく用いられる。かかる厚み方向の位相差値(Rth)が $-90nm\sim+75nm$ のものを使用することにより、保護フィルムに起因する偏光板の着色(光学的な着色)をほぼ解消することができる。厚み方向位相差値(Rth)は、さらに好ましくは $-80nm\sim+60nm$ 、特に $-70nm\sim+45nm$ が好ましい。

[0087]

前記保護フィルムの偏光子を接着させない面には、ハードコート層や反射防止処理、スティッキング防止や、拡散ないしアンチグレアを目的とした処理を施したものであってもよい。

[0088]

ハードコート処理は偏光板表面の傷付き防止などを目的に施されるものであり、例えばアクリル系、シリコーン系などの適宜な紫外線硬化型樹脂による硬度や滑り特性等に優れる硬化皮膜を保護フィルムの表面に付加する方式などにて形成することができる。 反射防止処理は偏光板表面での外光の反射防止を目的に施されるものであり、従来に準じた反射防止膜などの形成により達成することができる。また、スティッキング防止処理は隣接層との密着防止を目的に施される。

[0089]

またアンチグレア処理は偏光板の表面で外光が反射して偏光板透過光の視認を阻害することの防止等を目的に施されるものであり、例えばサンドブラスト方式やエンボス加工方

式による粗面化方式や透明微粒子の配合方式などの適宜な方式にて保護フィルムの表面に 微細凹凸構造を付与することにより形成することができる。前記表面微細凹凸構造の形成 に含有させる微粒子としては、例えば平均粒径が 0 . 5 ~ 5 0 μ m のシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化錫、酸化インジウム、酸化カドミウム、酸化アンチモン等からなる導電性のこともある無機系微粒子、架橋又は未架橋のポリマー等からなる有機系微粒子などの透明微粒子が用いられる。表面微細凹凸構造を形成する場合、微粒子の使用量は、表面微細凹凸構造を形成する透明樹脂 1 0 0 重量部に対して一般的に 2 ~ 5 0 重量部程度であり、5 ~ 2 5 重量部が好ましい。アンチグレア層は偏光板透過光を拡散して視角などを拡大するための拡散層(視角拡大機能など)を兼ねるものであってもよい。

[0090]

なお、前記反射防止層、スティッキング防止層、拡散層やアンチグレア層等は、保護フィルムそのものに設けることができるほか、別途光学層として透明保護層とは別体のものとして設けることもできる。

[0091]

前記偏光子と保護フィルムとの接着処理には、接着剤が用いられる。接着剤としては、イソシアネート系接着剤、ポリビニルアルコール系接着剤、ゼラチン系接着剤、ビニル系ラテックス系、水系ポリエステル等を例示できる。前記接着剤は、通常、水溶液からなる接着剤として用いられ、通常、0.5~60重量%の固形分を含有してなる。

[0092]

前記保護フィルムと偏光子とは、前記接着剤を用いて貼り合わせる。接着剤の塗布は、保護フィルム、偏光子のいずれに行ってもよく、両者に行ってもよい。貼り合わせ後には、乾燥工程を施し、塗布乾燥層からなる接着層を形成する。偏光子と保護フィルムの貼り合わせは、ロールラミネーター等により行うことができる。接着層の厚さは、特に制限されないが、通常 0 . 1 ~ 5 μ m 程度である。

[0093]

本発明の光学フィルムは、上記吸収複合型偏光子(吸収複合型偏光子は前記保護フィルム等を積層した吸収複合型偏光板として用いることができる)と、前記 $n \times > n y > n z$ の特性を満足する複屈折性フィルムとを有する。前記複屈折性フィルムは、 $n \times > n y > n z$ の特性を満足していれば、その製法は特に制限されない。

$[0\ 0\ 9\ 4\]$

複屈折性フィルムとしては、たとえば、液状化した固体ポリマーの展開層を固体化させて形成した透明フィルムであって、面内屈折率が最大となる方向をX軸、X軸に垂直な方向をY軸、フィルムの厚さ方向をZ軸とし、それぞれの軸方向の屈折率をnx、ny、nzとしたとき、(nx+ny)/ $2-nz=n\alpha$ としたとき、前記 $n\alpha$ が0.005~0.3を満足する透明フィルムに、その面内で分子を配向させる処理を施してnx>ny>nzの特性を付与したものを好適に用いることができる。かかる複屈折性フィルムは、nze、nz0制御が容易である。

[0095]

複屈折性フィルムを形成する固体ポリマーについては特に限定はなく、光透過性の適宜なものを 1 種又は 2 種以上用いうる。光透過率が 7 5 %以上のものが好ましく、特に 8 5 %以上の透光性に優れるフィルムを形成しうるポリマーが好ましい。また前記した n α を示す透明フィルムの安定した量産性等の点より、延伸方向の屈折率が低くなる負の複屈折性を示す固体ポリマーが好ましい。

[0096]

前記した負の複屈折性を示す固体ポリマーとしては、たとえば、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリアリールエーテルケトン、ポリアミドイミド、ポリエステルイミドなどがあげられる。複屈折性フィルムの形成には、前記固体ポリマーの1種、又は2種以上を混合したものなどを用いることができる。固体ポリマーの分子量について特に限定はないが、一般にはフィルムへの加工性などの点より重量平均分子量に基づいて1000~100万程度が好ましく、より好ましくは1500~75万、特

に2000~50万が好ましい。

[0097]

複屈折性フィルムの母体となる透明フィルムの形成は、固体ポリマーを液状化してそれを展開し、その展開層を固体化させることにより行うことができる。透明フィルムの形成に際しては安定剤や可塑剤や金属類等からなる種々の添加剤を必要に応じて配合することができる。また固体ポリマーの液状化には、熱可塑性の固体ポリマーを加熱して溶融させる方式や、固体ポリマーを溶媒に溶解させて溶液とする方法などの適宜な方式を採ることができる。

[0098]

従って当該展開層の固体化は、前者の溶融液ではその展開層を冷却させることにより、また後者の溶液ではその展開層より溶媒を除去して乾燥させることにより行うことができる。その乾燥には自然乾燥(風乾)方式や加熱乾燥方式、特に40~200℃の加熱乾燥方式、減圧乾燥方式などの適宜な方式の1種又は2種以上を採ることができる。製造効率や光学的異方性の発生を抑制する点からはポリマー溶液を塗工する方式が好ましい。

[0099]

前記の溶媒としては、例えば塩化メチレン、シクロへキサノン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、Nーメチルピロリドン、テトラヒドロフランなどの適宜なものを1種又は2種以上用いることができる。溶液は、フィルム形成に適した粘度の点より、溶媒100重量部に対して固体ポリマーを2~100重量部程度が好ましく、より好ましくは5~50重量部、特に10~40重量部溶解させたものが好ましい。

$[0\ 1\ 0\ 0\]$

固体ポリマーを液状化したものの展開には、例えばスピンコート法、ロールコート法、フローコート法、プリント法、ディップコート法、流延成膜法、バーコート法、グラビア印刷法等のキャスティング法、押出法などの適宜なフィルム形成方式を採ることができる。厚さムラや配向歪ムラ等の少ないフィルムの量産性などの点より、キャスティング法等の溶液製膜法を好ましく適用することができる。その場合、ポリイミドとしては芳香族二無水物とポリ芳香族ジアミンから調製された溶媒可溶性のもの(特表平8-511812号公報)が好ましく用いられる。

$[0\ 1\ 0\ 1\]$

 $n\alpha$ が $0.05\sim0.3$ の特性の付与は、前記した液状化した固体ポリマーの展開層を固体化させて透明フィルムを形成する過程で付与することができる。特に前記に例示した負の複屈折性を示す固体ポリマーでは、液状化したものの展開層を固体化させる操作だけで当該 $n\alpha$ の特性を付与することができる。

$[0\ 1\ 0\ 2]$

 $\mathbf{n} \alpha$ は、最終的に得られる複屈折性フィルムの $\mathbf{n} \alpha$ ・ \mathbf{d} 、すなわち \mathbf{R} \mathbf{z} に影響する。その \mathbf{R} \mathbf{z} の制御、特にフィルムの薄膜化の点より透明フィルムの好ましい $\mathbf{n} \alpha$ は、 $\mathbf{0}$. $\mathbf{0}$ $\mathbf{1}$ $\mathbf{0}$. $\mathbf{0}$

[0103]

複屈折性フィルムとしての $n \times > n y > n z$ の特性は、透明フィルムに、その面内で分子を配向させる処理を施すことにより付与される。すなわち上記した液状化物の展開による透明フィルムの形成過程は、n zの制御を目的とし、その形成過程で得られる透明フィルムは、 $n x \leftrightharpoons n y$ 、従って $R e \leftrightharpoons 0 n m$ の特性を示すものであることが普通であり、フィルム厚を 50μ mとしてもRemin 10nm未満、特に $0 \sim 5nm$ のものである。Remin 2n x = n yを意味する。

$[0\ 1\ 0\ 4\]$

従って前記製造方法は、透明フィルムの形成過程でnz、ひいてはRzを制御し、その透明フィルムの面内において分子を配向させる処理でnxとny、ひいてはRe を制御するものと説明することもできる。斯かる役割分担方式には、例えば二軸延伸方式等の従来のRzとRe を同時的に制御する方法に比べて少ない延伸率で目的を達成でき、nx>n

y > n z に基づくR z とR e の特性や光学軸の各精度に優れた二軸性複屈折性フィルムが得られやすい利点がある。

[0105]

透明フィルムの面内において分子を配向させる処理は、フィルムの伸張処理又は/及び収縮処理として施すことができ、その伸張処理は、例えば延伸処理などとして施すことができる。延伸処理には逐次方式や同時方式等による二軸延伸方式、自由端方式や固定端方式等の一軸延伸方式などの適宜な方式の1種又は2種以上を適用することができる。ボーイング現象を抑制する点よりは一軸延伸方式が好ましい。延伸処理温度は、従来に準じることができ、透明フィルムを形成する固体ポリマーのガラス転移温度の近傍、ガラス転移温度以上が一般的である。

[0106]

一方、収縮処理は、例えば透明フィルムの塗工形成を基材上で行って、その基材の温度変化等に伴う寸法変化を利用して収縮力を作用させる方式などにより行うことができる。 その場合、熱収縮性フィルムなどの収縮能を付与した基材を用いることもでき、そのとき には延伸機等を利用して収縮率を制御することが望ましい。

$[0 \ 1 \ 0 \ 7]$

得られる複屈折性フィルムにおけるR Z と R e の大きさは、固体ポリマーの種類や、液状化物の塗工方式等の展開層の形成方式、乾燥条件等の展開層の固体化方式や、形成する透明フィルムの厚さなどにて制御することができる。透明フィルムの一般的な厚さは、 $0.5\sim1.0.0~\mu$ m 程度、好ましくは $1\sim5.0~\mu$ m、特に好ましくは $2\sim2.0~\mu$ mである。

[0108]

[0109]

前記複屈折性フィルムの好ましい製造方法は、溶媒に溶解させて液状化した固体ポリマーを支持基材上に展開して乾燥させ、その固体化物からなるn x = n y ないしn x = n y の透明フィルムに伸張処理又は収縮処理の一方又は両方を施して面内で分子を配向させ、n x > n y > n z の特性を付与する方式である。この方式によれば、透明フィルムを基材で支持した状態で処理できて製造効率や処理精度などに優れており、連続製造も可能である。

$[0\ 1\ 1\ 0\]$

前記の支持基材には適宜なものを用いることができ、特に限定はない。複屈折性フィルムは、その支持基材が透明フィルムと一体化したものであってもよいし、支持基材より分離した透明フィルムよりなっていてもよい。前者の支持基材一体型の場合、延伸処理等で支持基材に生じた位相差を複屈折性フィルムにおける位相差として利用することもできる。後者の分離方式は、延伸処理等で支持基材に生じた位相差が不都合な場合などに有利である。なお前者の支持基材一体型の場合、その支持基材としては透明なポリマー基材が好ましく用いられる。支持基材一体型の場合、支持基材は偏光子の保護フィルムを兼ねることができる。

前記のポリマー基材を形成するものの例としては、上記の固体ポリマーで例示したものやアセテート系ポリマー、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリノルボルネン、ポリオレフィン、アクリル系ポリマー、セルロース系樹脂、ポリアリレート、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、液晶ポリマー、あるいはアクリル系、ウレタン系、アクリルウレタン系、エポキシ系やシリコーン系等の熱硬化型ないし紫外線硬化型の樹脂などがあげられる。支持基材による位相

差の影響を抑制する点よりはアセテート系ポリマー等の等方性に優れるものが好ましい。

$[0\ 1\ 1\ 2\]$

本発明の光学フィルムにおける、上記吸収複合型偏光子(または吸収複合型偏光板)と 複屈折性フィルムは、重ね置いただけでも良いが、作業性や、光の利用効率の観点より各 層を接着剤や粘着剤を用いて空気間隙なく積層することが望ましい。

[0113]

前記光学フィルムの接着に際し、それらの光学軸は目的とする位相差特性などに応じて 適宜な配置角度とすることができる。複屈折性フィルムと前記偏光子の積層方法は、特に 制限されず、前述のような接着層や粘着層等を用いた従来公知の方法が採用できる。

$[0\ 1\ 1\ 4\]$

接着剤や粘着剤としては特に制限されない。例えばアクリル系重合体、シリコーン系ポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルエーテル、酢酸ビニル/塩化ビニルコポリマー、変性ポリオレフィン、エポキシ系、フッ素系、天然ゴム、合成ゴム等のゴム系などのポリマーをベースポリマーとするものを適宜に選択して用いることができる。特に、光学的透明性に優れ、適度な濡れ性と凝集性と接着性の粘着特性を示して、耐候性や耐熱性などに優れるものが好ましく用いうる。

$[0\ 1\ 1\ 5\]$

前記接着剤または粘着剤は透明で、可視光領域に吸収を有さず、屈折率は、各層の屈折率と可及的に近いことが表面反射の抑制の観点より望ましい。かかる観点より、例えば、アクリル系粘着剤などが好ましく用いうる。

$[0\ 1\ 1\ 6\]$

前記接着剤や粘着剤にはベースポリマーに応じた架橋剤を含有させることができる。また接着剤には、例えば天然物や合成物の樹脂類、特に、粘着性付与樹脂や、ガラス繊維、ガラスビーズ、金属粉、その他の無機粉末等からなる充填剤や顔料、着色剤、酸化防止剤などの添加剤を含有していてもよい。また微粒子を含有して光拡散性を示す接着剤層などであってもよい。

$[0\ 1\ 1\ 7\]$

なお本発明において、上記光学フィルム等、また粘着層などの各層には、例えばサリチル酸エステル系化合物やベンゾフェノール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物やシアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等の紫外線吸収剤で処理する方式などの方式により紫外線吸収能をもたせたものなどであってもよい。

[0118]

接着剤や粘着剤は、通常、ベースポリマーまたはその組成物を溶剤に溶解又は分散させた固形分濃度が10~50重量%程度の接着剤溶液として用いられる。溶剤としては、トルエンや酢酸エチル等の有機溶剤や水等の接着剤の種類に応じたものを適宜に選択して用いることができる。

$[0\ 1\ 1\ 9\]$

粘着層や接着層は、異なる組成又は種類等のものの重畳層として光学フィルムの片面又は両面に設けることもできる。粘着層の厚さは、使用目的や接着力などに応じて適宜に決定でき、一般には $1\sim500~\mu$ m であり、 $5\sim200~\mu$ m が好ましく、特に $10\sim100~\mu$ m が 好ましい。

[0120]

本発明の光学フィルムには、粘着層または接着層を設けることもできる。粘着層は、液晶セルへの貼着に用いることができる他、光学層の積層に用いられる。

$[0\ 1\ 2\ 1\]$

粘着層等の露出面に対しては、実用に供するまでの間、その汚染防止等を目的にセバレータが仮着されてカバーされる。これにより、通例の取扱状態で粘着層に接触することを防止できる。セバレータとしては、上記厚さ条件を除き、例えばプラスチックフィルム、ゴムシート、紙、布、不織布、ネット、発泡シートや金属箔、それらのラミネート体等の適宜な薄葉体を、必要に応じシリコーン系や長鏡アルキル系、フッ素系や硫化モリブデン

等の適宜な剥離剤でコート処理したものなどの、従来に準じた適宜なものを用いうる。

[0122]

上記本発明の光学フィルムは、常法に従って、液晶表示装置に適用される。液晶表示装置には、液晶セルの両側に偏光板が配置され、各種の光学層等が適宜に用いられる。上記光学フィルムは、液晶セルの少なくとも一方の側に適用される。液晶表示装置の形成は、従来に準じて行いうる。すなわち液晶表示装置は一般に、液晶セルと光学素子、及び必要に応じての照明システム等の構成部品を適宜に組立てて駆動回路を組込むことなどにより形成されるが、本発明の光学フィルムを用いる点を除いて特に限定はなく、従来に準じうる。液晶セルについても、例えばTN型やSTN型、 π 型などの任意なタイプのものを用いうる。特にVA型に好適に用いられる。

[0123]

さらに、液晶表示装置の形成に際しては、例えば拡散板、アンチグレア層、反射防止膜、保護板、プリズムアレイ、レンズアレイシート、光拡散板、バックライトなどの適宜な部品を適宜な位置に1層又は2層以上配置することができる。

[0124]

前記光学フィルムは、液晶表示装置等の製造過程で順次別個に積層する方式にても形成することができるが、予め積層したのものは、品質の安定性や組立作業等に優れていて液晶表示装置などの製造工程を向上させうる利点がある。積層には粘着層等の適宜な接着手段を用いうる。前記の光学フィルムやその他の光学フィルムの接着に際し、それらの光学軸は目的とする位相差特性などに応じて適宜な配置角度とすることができる。

[0125]

本発明の光学フィルムは、実用に際して他の光学層を積層して用いることができる。その光学層については特に限定はないが、例えば反射板や半透過板、位相差板(1/2や1/4等の波長板を含む)などの液晶表示装置等の形成に用いられることのある光学層を1層または2層以上用いることができる。特に、本発明の偏光板に更に反射板または半透過反射板が積層されてなる反射型偏光板または半透過型偏光板、偏光板に更に位相差板が積層されてなる楕円偏光板または円偏光板、積層されてなる広視野角偏光板、あるいは偏光板に更に輝度向上フィルムが積層されてなる偏光板が好ましい。

[0126]

反射型偏光板は、偏光板に反射層を設けたもので、視認側(表示側)からの入射光を反射させて表示するタイプの液晶表示装置などを形成するためのものであり、バックライト等の光源の内蔵を省略できて液晶表示装置の薄型化を図りやすいなどの利点を有する。反射型偏光板の形成は、必要に応じ透明保護層等を介して偏光板の片面に金属等からなる反射層を付設する方式などの適宜な方式にて行うことができる。

$[0 \ 1 \ 2 \ 7]$

反射型偏光板の具体例としては、必要に応じマット処理した保護フィルムの片面に、アルミニウム等の反射性金属からなる箔や蒸着膜を付設して反射層を形成したものなどがあげられる。また前記保護フィルムに微粒子を含有させて表面微細凹凸構造とし、その上に微細凹凸構造の反射層を有するものなどもあげられる。前記した微細凹凸構造の反射層は、入射光を乱反射により拡散させて指向性やギラギラした見栄えを防止し、明暗のムラを抑制しうる利点などを有する。また微粒子含有の保護フィルムは、入射光及びその反射光がそれを透過する際に拡散されて明暗ムラをより抑制しうる利点なども有している。保護フィルムの表面微細凹凸構造を反映させた微細凹凸構造の反射層の形成は、例えば真空蒸着方式、イオンプレーティング方式、スパッタリング方式等の蒸着方式やメッキ方式などの適宜な方式で金属を透明保護層の表面に直接付設する方法などにより行うことができる

[0128]

反射板は前記の偏光板の保護フィルムに直接付与する方式に代えて、その透明フィルムに準じた適宜なフィルムに反射層を設けてなる反射シートなどとして用いることもできる。なお反射層は、通常、金属からなるので、その反射面が保護フィルムや偏光板等で被覆

された状態の使用形態が、酸化による反射率の低下防止、ひいては初期反射率の長期持続の点や、保護層の別途付設の回避の点などより好ましい。

[0129]

なお、半透過型偏光板は、上記において反射層で光を反射し、かつ透過するハーフミラー等の半透過型の反射層とすることにより得ることができる。半透過型偏光板は、通常液晶セルの裏側に設けられ、液晶表示装置などを比較的明るい雰囲気で使用する場合には、視認側(表示側)からの入射光を反射させて画像を表示し、比較的暗い雰囲気においては、半透過型偏光板のバックサイドに内蔵されているバックライト等の内蔵光源を使用して画像を表示するタイプの液晶表示装置などを形成できる。すなわち、半透過型偏光板は、明るい雰囲気下では、バックライト等の光源使用のエネルギーを節約でき、比較的暗い雰囲気下においても内蔵光源を用いて使用できるタイプの液晶表示装置などの形成に有用である。

[0130]

偏光板に更に位相差板が積層されてなる楕円偏光板または円偏光板について説明する。 直線偏光を楕円偏光または円偏光に変えたり、楕円偏光または円偏光を直線偏光に変えたり、あるいは直線偏光の偏光方向を変える場合に、位相差板などが用いられる。特に、直線偏光を円偏光に変えたり、円偏光を直線偏光に変える位相差板としては、いわゆる1/4 被長板(1/4 板とも言う)が用いられる。1/4 被長板(1/4 板とも言う)が用いられる。1/4 被長板(1/4 板とも言う)は、通常、直線偏光の偏光方向を変える場合に用いられる。

[0131]

楕円偏光板はスーパーツイストネマチック(STN)型液晶表示装置の液晶層の複屈折により生じた着色(青又は黄)を補償(防止)して、前記着色のない白黒表示する場合などに有効に用いられる。更に、三次元の屈折率を制御したものは、液晶表示装置の画面を斜め方向から見た際に生じる着色も補償(防止)することができて好ましい。円偏光板は、例えば画像がカラー表示になる反射型液晶表示装置の画像の色調を整える場合などに有効に用いられ、また、反射防止の機能も有する。上記した位相差板の具体例としては、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリアミドの如き適宜なポリプロピレンやその他のポリオレフィン、ポリアリレート、ポリアミドの如き適宜なポリマーからなるフィルムを延伸処理してなる複屈折性フィルムや液晶ポリマーの配向層をフィルムにて支持したものなどがあげられる。位相差板でである、流晶ポリマーの配向層をフィルムにて支持したものなどがあばられる。位相差を倒えば各種波長板や液晶層の複屈折による着色や視角等の補償を目的としたものなどの使用目的に応じた適宜な位相差を有するものであってよく、2種以上の位相差板を積層して相差等の光学特性を制御したものなどであってもよい。

$[0\ 1\ 3\ 2\]$

偏光板と輝度向上フィルムを貼り合わせた偏光板は、通常液晶セルの裏側サイドに設け られて使用される。輝度向上フィルムは、液晶表示装置などのバックライトや裏側からの 反射などにより自然光が入射すると所定偏光軸の直線偏光または所定方向の円偏光を反射 し、他の光は透過する特性を示すもので、輝度向上フィルムを偏光板と積層した偏光板は 、バックライト等の光源からの光を入射させて所定偏光状態の透過光を得ると共に、前記 所定偏光状態以外の光は透過せずに反射される。この輝度向上フィルム面で反射した光を 更にその後ろ側に設けられた反射層等を介し反転させて輝度向上フィルムに再入射させ、 その一部又は全部を所定偏光状態の光として透過させて輝度向上フィルムを透過する光の 増量を図ると共に、偏光子に吸収させにくい偏光を供給して液晶表示画像表示等に利用し うる光量の増大を図ることにより輝度を向上させうるものである。すなわち、輝度向上フ ィルムを使用せずに、バックライトなどで液晶セルの裏側から偏光子を通して光を入射し た場合には、偏光子の偏光軸に一致していない偏光方向を有する光は、ほとんど偏光子に 吸収されてしまい、偏光子を透過してこない。すなわち、用いた偏光子の特性によっても 異なるが、およそ50%の光が偏光子に吸収されてしまい、その分、液晶画像表示等に利 用しうる光量が減少し、画像が暗くなる。輝度向上フィルムは、偏光子に吸収されるよう な偏光方向を有する光を偏光子に入射させずに輝度向上フィルムで一旦反射させ、更にそ

の後ろ側に設けられた反射層等を介して反転させて輝度向上フィルムに再入射させることを繰り返し、この両者間で反射、反転している光の偏光方向が偏光子を通過し得るような偏光方向になった偏光のみを、輝度向上フィルムは透過させて偏光子に供給するので、バックライトなどの光を効率的に液晶表示装置の画像の表示に使用でき、画面を明るくすることができる。

[0133]

輝度向上フィルムと上記反射層等の間に拡散板を設けることもできる。輝度向上フィルムによって反射した偏光状態の光は上記反射層等に向かうが、設置された拡散板は通過する光を均一に拡散すると同時に偏光状態を解消し、非偏光状態となる。すなわち、拡散板は偏光を元の自然光状態にもどす。この非偏光状態、すなわち自然光状態の光が反射層等に向かい、反射層等を介して反射し、再び拡散板を通過して輝度向上フィルムに再入射することを繰り返す。このように輝度向上フィルムと上記反射層等の間に、偏光を元の自然光状態にもどす拡散板を設けることにより表示画面の明るさを維持しつつ、同時に表示画面の明るさのむらを少なくし、均一で明るい画面を提供することができる。かかる拡散板を設けることにより、初回の入射光は反射の繰り返し回数が程よく増加し、拡散板の拡散機能と相俟って均一の明るい表示画面を提供することができたものと考えられる。

$[0\ 1\ 3\ 4\]$

前記の輝度向上フィルムとしては、例えば誘電体の多層薄膜や屈折率異方性が相違する薄膜フィルムの多層積層体の如き、所定偏光軸の直線偏光を透過して他の光は反射する特性を示すもの、コレステリック液晶ポリマーの配向フィルムやその配向液晶層をフィルム基材上に支持したものの如き、左回り又は右回りのいずれか一方の円偏光を反射して他の光は透過する特性を示すものなどの適宜なものを用いうる。

[0135]

従って、前記した所定偏光軸の直線偏光を透過させるタイプの輝度向上フィルムでは、その透過光をそのまま偏光板に偏光軸を揃えて入射させることにより、偏光板による吸収ロスを抑制しつつ効率よく透過させることができる。一方、コレステリック液晶層の如く円偏光を投下するタイプの輝度向上フィルムでは、そのまま偏光子に入射させることもできるが、吸収ロスを抑制する点よりその円偏光を位相差板を介し直線偏光化して偏光板に入射させることが好ましい。なお、その位相差板として1/4波長板を用いることにより、円偏光を直線偏光に変換することができる。

$[0\ 1\ 3\ 6\]$

可視光域等の広い波長範囲で1/4波長板として機能する位相差板は、例えば波長550nmの淡色光に対して1/4波長板として機能する位相差層と他の位相差特性を示す位相差層、例えば1/2波長板として機能する位相差層とを重畳する方式などにより得ることができる。従って、偏光板と輝度向上フィルムの間に配置する位相差板は、1層又は2層以上の位相差層からなるものであってよい。

$[0\ 1\ 3\ 7]$

なお、コレステリック液晶層についても、反射波長が相違するものの組み合わせにして 2 層又は 3 層以上重畳した配置構造とすることにより、可視光領域等の広い波長範囲で円 偏光を反射するものを得ることができ、それに基づいて広い波長範囲の透過円偏光を得ることができる。

[0138]

また偏光板は、上記の偏光分離型偏光板の如く、偏光板と2層又は3層以上の光学層と を積層したものからなっていてもよい。従って、上記の反射型偏光板や半透過型偏光板と 位相差板を組み合わせた反射型精円偏光板や半透過型精円偏光板などであってもよい。

[0139]

次いで有機エレクトロルミネセンス装置(有機EL表示装置)について説明する。一般に、有機EL表示装置は、透明基板上に透明電極と有機発光層と金属電極とを順に積層して発光体(有機エレクトロルミネセンス発光体)を形成している。ここで、有機発光層は、種々の有機薄膜の積層体であり、例えばトリフェニルアミン誘導体等からなる正孔注入

層と、アントラセン等の蛍光性の有機固体からなる発光層との積層体や、あるいはこのような発光層とペリレン誘導体等からなる電子注入層の積層体や、またあるいはこれらの正孔注入層、発光層、および電子注入層の積層体等、種々の組み合わせをもった構成が知られている。

[0140]

有機EL表示装置は、透明電極と金属電極とに電圧を印加することによって、有機発光層に正孔と電子とが注入され、これら正孔と電子との再結合によって生じるエネルギーが蛍光物資を励起し、励起された蛍光物質が基底状態に戻るときに光を放射する、という原理で発光する。途中の再結合というメカニズムは、一般のダイオードと同様であり、このことからも予想できるように、電流と発光強度は印加電圧に対して整流性を伴う強い非線形性を示す。

$[0\ 1\ 4\ 1\]$

有機EL表示装置においては、有機発光層での発光を取り出すために、少なくとも一方の電極が透明でなくてはならず、通常酸化インジウムスズ(ITO)などの透明導電体で形成した透明電極を陽極として用いている。一方、電子注入を容易にして発光効率を上げるには、陰極に仕事関数の小さな物質を用いることが重要で、通常Mg-Ag、A1-Liなどの金属電極を用いている。

[0142]

このような構成の有機EL表示装置において、有機発光層は、厚さ10nm程度ときわめて薄い膜で形成されている。このため、有機発光層も透明電極と同様、光をほぼ完全に透過する。その結果、非発光時に透明基板の表面から入射し、透明電極と有機発光層とを透過して金属電極で反射した光が、再び透明基板の表面側へと出るため、外部から視認したとき、有機EL表示装置の表示面が鏡面のように見える。

$[0\ 1\ 4\ 3\]$

電圧の印加によって発光する有機発光層の表面側に透明電極を備えるとともに、有機発光層の裏面側に金属電極を備えてなる有機エレクトロルミネセンス発光体を含む有機EL表示装置において、透明電極の表面側に偏光板を設けるとともに、これら透明電極と偏光板との間に位相差板を設けることができる。

$[0\ 1\ 4\ 4\]$

位相差板および偏光板は、外部から入射して金属電極で反射してきた光を偏光する作用を有するため、その偏光作用によって金属電極の鏡面を外部から視認させないという効果がある。特に、位相差板を1/4波長板で構成し、かつ偏光板と位相差板との偏光方向のなす角を $\pi/4$ に調整すれば、金属電極の鏡面を完全に遮蔽することができる。

$[0\ 1\ 4\ 5]$

すなわち、この有機EL表示装置に入射する外部光は、偏光板により直線偏光成分のみが透過する。この直線偏光は位相差板により一般に楕円偏光となるが、とくに位相差板が1/4 波長板でしかも偏光板と位相差板との偏光方向のなす角が $\pi/4$ のときには円偏光となる。

[0146]

この円偏光は、透明基板、透明電極、有機薄膜を透過し、金属電極で反射して、再び有機薄膜、透明電極、透明基板を透過して、位相差板に再び直線偏光となる。そして、この直線偏光は、偏光板の偏光方向と直交しているので、偏光板を透過できない。その結果、金属電極の鏡面を完全に遮蔽することができる。

【実施例】

$[0\ 1\ 4\ 7\]$

以下に、この発明の実施例を記載してより具体的に説明する。なお、以下において、部とあるのは重量部を意味する。

[0148]

屈折率は550nmにおける屈折率nx、ny、nzを自動複屈折測定装置(王子計測機器株式会社製,自動複屈折計KOBRA21ADH)により計測し、nα、面内位相差

Re、厚み方向位相差Rthを算出した。

[0149]

<散乱一二色性吸収複合型偏光板の作製>

(散乱一二色性吸収複合型偏光子)

重合度 2400、ケン化度 98.5%のポリビニルアルコール樹脂を溶解した固形分 13 重量%のポリビニルアルコール水溶液と、メソゲン基の両末端に一つずつアクリロイル基を有する液晶性単量体(ネマチック液晶温度範囲が $40\sim70$ $\mathbb C$)とグリセリンとを、ポリビニルアルコール:液晶性単量体:グリセリン=100:5:15(重量比)になるように混合し、液晶温度範囲以上に加熱してホモミキサーにて撹拌して混合溶液を得た。当該混合溶液中に存在している気泡を室温(23 $\mathbb C$)で放置することにより脱泡した後に、キャスト法にて塗工、続いて乾燥後に、白濁した厚さ 70μ mの混合フィルムを得た。この混合フィルムを 130 $\mathbb C$ で 10 分間熱処理した。

[0150]

上記混合フィルムを30℃の水浴に浸漬して膨潤させたのち、30℃のヨウ素:ヨウ化カリウム=1:7(重量比)の水溶液(染色浴:濃度0.32重量%)に浸漬しながら約3倍に延伸し、その後、50℃のホウ酸3重量%水溶液(架橋浴)に浸漬しながら総延伸倍率が約6倍になるように延伸した後、さらに50℃のホウ酸4重量%水溶液(架橋浴)に浸漬した。さらに、30℃のヨウ化カリウム5重量%水溶液浴に10秒間浸漬して色相調節を行なった。続いて水洗し、50℃にて4分間乾燥し、本発明の偏光子を得た。

$[0\ 1\ 5\ 1\]$

(異方散乱発現の確認と屈折率の測定)

また得られた偏光子を偏光顕微鏡観察したところ、ポリビニルアルコールマトリクス中に無数に分散された液晶性単量体の微小領域が形成されていることが確認できた。この液晶性単量体は延伸方向に配向しており、微小領域の延伸方向(\triangle n 2 方向)の平均サイズは $5\sim10~\mu$ m であった。

$[0\ 1\ 5\ 2]$

マトリクスと微小領域の屈折率については、各々別々に測定した。測定は20 $\mathbb C$ で行なった。まず、同一延伸条件で延伸したボリビニルアルコールフィルム単独の屈折率をアッベ屈折計(測定光589 nm)で測定したところ、延伸方向(Δ n 1 方向)の屈折率=1. 54, Δ n 2 方向の屈折率=1. 52 であった。また液晶性単量体の屈折率(n e:異常光屈折率およびn o:常光屈折率)を測定した。n o は、垂直配向処理を施した高屈折率ガラス上に液晶性単量体を配向塗設し、アッベ屈折計(測定光589 nm)で測定した。一方、水平配向処理した液晶セルに液晶性単量体を注入し、自動複屈折測定装置(王子計測機器株式会社製,自動複屈折計K O B R A 21 A D H)にて位相差(Δ n \times d)を測定し、また別途、光干渉法によりセルギャップを(d)を測定し、位相差/セルギャップから Δ n を算出し、この Δ n と n o の和を n e とした。 n e (Δ n 1 方向の屈折率に相当)=1. 64 、n o (Δ n 2 方向の屈折率に相当)=1. 52 ,であった。従って、 Δ n 1 =1. 64 —1. 54 =0. 10 、 Δ n 2 =1. 52 =0. 00 と算出された。以上から所望の異方散乱が発現していることが確認できた。

[0153]

<複屈折性フィルム(1)>

、であった。

[0154]

<複屈折性フィルム(2)>

複屈折性フィルム(1)の作製において、塗布基材として、厚さ80μmのTACフィルムに易接着層として予め変性ポリウレタン樹脂層(バイロン UR-1400,東洋紡績社製)を0.1μmの厚みで形成したものを用い、その易接着層にポリイミド溶液を塗布したこと以外は複屈折性フィルム(1)と同様の操作を行い、TAC基材と一体化した複屈折フィルムを得た。複屈折性フィルムのReとRzおよび面内の分子配向における配向軸の傾き(精度)は、Re(nm)=55nm、Rz(nm)=245nm、配向軸傾き(度)=±0.3、であった。

[0155]

実施例1

(光学フィルム)

上記吸収複合型偏光子の両面に保護フィルムとしてTACフィルム(厚み80μm)を、水溶性接着剤を用いて積層して吸収複合型偏光板を作製した。前記TACフィルムは、面内位相差R e_1 :4 nm、厚み方向位相差Rt h:60nmであった。上記で得られた吸収複合型偏光板の片面に上記複屈折性フィルム(1)をアクリル系粘着剤を介して貼り合せて光学フィルムを得た。

[0156]

(液晶表示装置)

VAモードの液晶セルを用い、上記光学フィルムの複屈折性フィルム(1)側を、液晶セルの光入射側の面になるようにアクリル系粘着剤で積層した。一方、液晶セルの反対側(視認側)の面には上記で作成した吸収複合型偏光板単体をアクリル系粘着剤で積層した

[0157]

実施例2

(光学フィルム)

上記吸収複合型偏光子の片面に保護フィルムとしてTACフィルム(厚み80μm)を、もう一方の側には上記複屈折性フィルム(2)のTAC基材側をそれぞれ水溶性接着剤を用いて積層して光学フィルムを得た。

[0158]

(液晶表示装置)

VAモードの液晶セルを用い、上記光学フィルムの複屈折性フィルム(2)側を、液晶セルの視認側の面になるようにアクリル系粘着剤で積層した。一方、液晶セルの反対側(光入射側)の面には上記で作成した吸収複合型偏光板単体をアクリル系粘着剤で積層した

[0159]

実施例3

(液晶表示装置)

VAモードの液晶セルを用い、実施例2の光学フィルムの複屈折性フィルム(2)側を、液晶セルの光入射側の面になるようにアクリル系粘着剤で積層した。一方、液晶セルの反対側(視認側)の面には市販の偏光板(NPF-SEG1425DU,日東電工社製)をアクリル系粘着剤で積層した。

$[0\ 1\ 6\ 0\]$

比較例1

(光学フィルム)

散乱一二色性吸収複合型偏光子の作製において、液晶性単量体を用いなかったこと以外は同様の操作により偏光子を作製した。当該偏光子を用いて、前記同様の操作により偏光板を作製した。また当該偏光板を用いたこと以外は実施例1と同様にして光学フィルムを得た。

$[0\ 1\ 6\ 1\]$

(液晶表示装置)

VAモードの液晶セルを用い、上記光学フィルムの複屈折性フィルム(1)側を、液晶セルの光入射側の面になるようにアクリル系粘着剤で積層した。一方、液晶セルの反対側(視認側)の面には上記で作成した偏光板単体をアクリル系粘着剤で積層した。

[0162]

比較例 2

(液晶表示装置)

VAモードの液晶セルを用い、比較例1で得られた偏光板を、液晶セルの両面にアクリル系粘着剤で積層した。

[0163]

(光学特性評価)

実施例 1 及び比較例 1 で用いた偏光板の光学特性を、積分球付き分光光度計(日立製作所製のU-4 1 0 0)にて測定した。各直線偏光に対する透過率はグラントムソンプリズム偏光子を通して得られた完全偏光を 1 0 0 %として測定した。なお、透過率は、C I E 1 9 3 1 表色系に基づいて算出した、視感度補正したY値で示した。 \mathbf{k}_1 は最大透過率方向の直線偏光の透過率、 \mathbf{k}_2 はその直交方向の直線偏光の透過率を表す。 結果を表 1 に示す。

$[0 \ 1 \ 6 \ 4]$

偏光度 P は、 $P = \{ (k_1 - k_2) / (k_1 + k_2) \} \times 100$ 、で算出した。単体透過率 T は、 $T = (k_1 + k_2) / 2$ 、で算出した。

$[0\ 1\ 6\ 5\]$

さらに実施例 1 および比較例 1 で用いた偏光子については偏光吸光スペクトルの測定をグラントムソンプリズムを備えた分光光度計((株)日立製作所製,U4100)により行なった。実施例 1 および比較例 1 で用いた偏光子の偏光吸光スペクトルを図 2 に示す。図 2 (a)の「M D 偏光」は、延伸軸と平行な振動面を持つ偏光を入射した場合の偏光吸光スペクトル、図 2 (b)の「T D 偏光」は、延伸軸に垂直な振動面を持つ偏光を入射した場合の偏光吸光スペクトルである。

$[0\ 1\ 6\ 6\]$

TD偏光(=偏光子の透過軸)については、実施例1および比較例1の偏光子の吸光度は可視域全域でほぼ等しいのに対し、MD偏光(=偏光子の吸収+散乱軸)については、実施例1の偏光子の吸光度が比較例1の偏光子の吸光度を上回った。特に短波長側において上回った。つまり、実施例1の偏光子の偏光性能が比較例1の偏光子を上回ったことを示す。実施例1と比較例1では延伸、染色などの条件はすべて等しいので、ヨウ素系吸光体の配向度も等しいと考えられる。ゆえに、実施例1の偏光子のMD偏光での吸光度の上昇は、前述の通り、ヨウ素による吸収に異方散乱の効果が加わったことによる効果によって偏光性能が向上したことを示すものである。

$[0\ 1\ 6\ 7]$

へイズ値は、最大透過率方向の直線偏光に対するへイズ値および吸収方向(その直交方向)の直線偏光に対するヘイズ値を測定した。ヘイズ値の測定は、JIS K 7136 (プラスチックー透明材料のヘーズの求め方)に従って、ヘイズメーター(村上色彩研究所製のHM-150)を用いて、市販の偏光板(日東電工社製NPF-SEG1224 DU:単体透過率43%,偏光度99.96%)を、サンプルの測定光の入射面側に配置し、市販の偏光板とサンプル(偏光板)の延伸方向を直交させて測定した時のヘイズ値を示す。ただし、市販のヘイズメーターの光源では直交時の光量が検出器の感度限界以下となってしまうため、別途設けた高光強度のハロゲンランプの光を光ファイバーを用いて入光させ、検出感度内とした後、手動にてシャッター開閉を行い、ヘイズ値を算出した。

[0168]

【表 1】

	直線偏光の透過率	透過率(%)	当人不知	电	ヘイズ	ヘイズ値(%)
偏光子	最大透過方向 (k ₁)	直交方向 (k_2)	+ # # # # # # # # # # # # # # # # # # #	新ルズ (%)	最大透過方向	直交方向
実施例1	87. 00	0.035	43. 53	99. 92	1.8	82. 0
比較例1	87, 00	0.043	43, 52	99. 90	0.3	0.2

上記表 1 に示す通り、実施例と比較例の偏光板では、略単体透過率、偏光度等の偏光特性は良好である。しかし、実施例で用いた偏光板では、ヨウ素系吸光体を含有する透光性の水溶性樹脂により形成されるマトリクス中に、微小領域が分散された構造の偏光子を用いているため、通常の偏光子を用いている比較例の偏光板よりも、直交時の透過率のヘイズ値が高くバラツキによるムラが、散乱によって隠蔽され確認できなくなっていることが分かる。

[0169]

実施例、比較例で得られた液晶表示装置について下記評価を行った。結果を表2に示す

$[0\ 1\ 7\ 0\]$

 70° コントラスト比:液晶表示装置をバックライト上に配置し、鉛直上方向および直交する偏光板の光軸に対する方位方向 45° において法線方向から傾き 70° 方向のコントラスト比を、ELDIM社製EZcontraster

$[0 \ 1 \ 7 \ 1]$

ムラ:目視にてムラが確認できるレベルを「×」、目視にてムラが確認できないレベルを「○」とした。

[0172]

【表2】

	鉛直上方 コントラスト	70° コントラスト	ムラ
実施例1	550	31	0
実施例2	570	32	0
実施例3	590	30	0
比較例1	600	29	×
比較例2	320	12	0

表2の結果から、比較例に比べて、実施例では透過率のバラツキによるムラが散乱によって隠蔽され、かつ優れたコントラスト比が得られ視認性が向上していることが分かる。

$[0\ 1\ 7\ 3]$

本発明の散乱一二色性吸収複合型偏光子の構造と類似する偏光子として、特開2002 一207118号公報には、樹脂マトリクス中に液晶性複屈折材料と吸収二色性材料との混合相を分散させたものが開示されている。その効果は本発明と同種類のものである。しかし、特開2002-207118号公報のように分散相に吸収二色性材料が存在している場合に比較して、本発明のようにマトリクス層に吸収二色性材料が存在する方が、散乱した偏光が吸収層を通過するが光路長が長くなるため、より散乱した光を吸収することができる。ゆえに、本発明のほうが偏光性能の向上の効果がはるかに高い。また製造工程が簡単である。

$[0 \ 1 \ 7 \ 4]$

また特表2000-506990号公報には、連続相または分散相のいずれかに二色性染料が添加された光学体が開示されているが、本発明は吸収複合型偏光子にnx>ny>nzの特性を付与した複屈折性フィルムを積層させる点に特徴があり、特に吸収複合型偏光子の二色性吸収材料としてヨウ素を用いる点に特徴がある。二色性染料ではなくヨウ素を用いる場合には以下の利点がある。(1)ヨウ素によって発現する吸収二色性は二色性染料よりも高い。したがって、得られる偏光子に偏光特性もヨウ素を用いた方が高くならず、マトリクスに分散された後、延伸することによって二色性を示すヨウ素系吸光体が形成される。この点は連続相に添加される前から二色性を有している二色性染料と相違する。される。この点は連続相に添加される前から二色性を有している二色性染料と相違する。のまり、ヨウ素はマトリクスへ分散されるときは、ヨウ素のままである。この場である。つまり、ヨウ素はマトリクスへ分散されるときは、ヨウ素のままである。この点は連続相に添加される前から二色性を有している二色性染料と相違する。場合、マトリクスへの拡散性は一般に二色性染料に比べて遥かに良い。結果として、ヨウ素吸光体は二色性染料よりもフィルムの隅々まで分散される。ゆえに、散乱異方性による光路長増大効果を最大限活用することができ偏光機能が増大する。

[0175]

また特表2000-506990号公報に記載の発明の背景には、Aphoninによって、液晶液滴をポリマーマトリクス中に配置してなる延伸フィルムの光学特性について記載されていることが述べられている。しかし、Aphoninにらは、二色性染料を用いることなくマトリクス相と分散相(液晶成分)とからなる光学フィルムに言及したものであって、液晶成分は液晶ポリマーまたは液晶モノマーの重合物ではないため、当該フィルム中の液晶成分の複屈折は典型的に温度に依存し敏感である。一方、本発明はヨウ素系吸光体を含有する透光性の水溶性樹脂により形成されるマトリクス中に、微小領域が分散さえた構造のフィルムからなる偏光子を提供するものであり、さらには本発明の液晶性材

料は、液晶ポリマーでは液晶温度範囲で配向させた後、室温に冷却して配向が固定され、液晶モノマーでは同様に配向させた後、紫外線硬化等によって配向が固定されるものであり、液晶性材料により形成された微小領域の複屈折は温度によって変化するものではない

【図面の簡単な説明】

[0176]

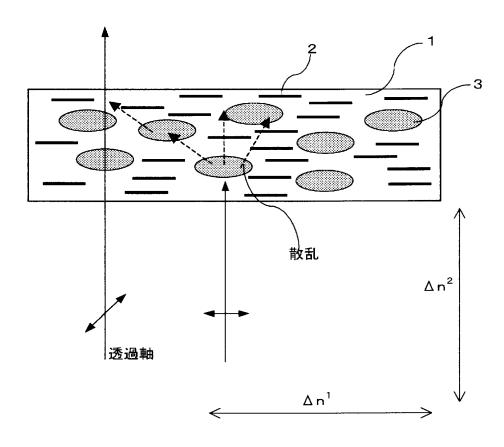
【図1】本発明の偏光子の一例を示す概念図である。

【図2】実施例1と比較例1の偏光子の偏光吸光スペクトルを表すグラフである。

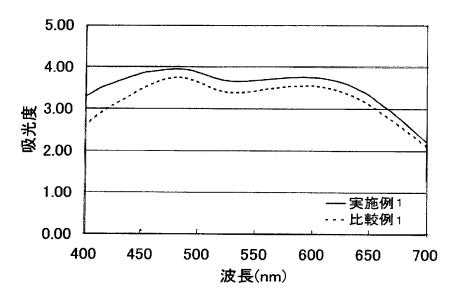
【符号の説明】

 $[0\ 1\ 7\ 7]$

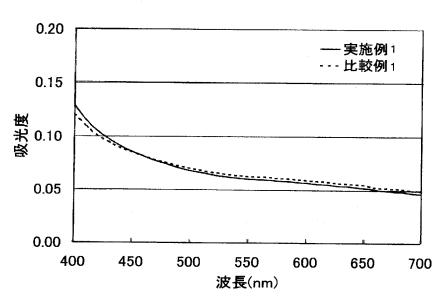
- 1 透光性樹脂
- 2 ヨウ素系吸光体
- 3 微小領域







(b)TD偏光



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 吸収型偏光子と複屈折性フィルムとが積層されている光学フィルムであって、 広い視野角に亘り高いコントラストを有し、高透過率、かつ高偏光度を有し、黒表示の際 の透過率のムラを抑えることができる光学フィルムを提供すること。

【解決手段】 ヨウ素系吸光体を含有する透光性樹脂により形成されるマトリクス中に、微小領域が分散された構造のフィルムからなる散乱一二色性吸収複合型偏光子と、固体ポリマーにより形成される透明フィルムであって、面内屈折率が最大となる方向をX軸、X軸に垂直な方向をY軸、フィルムの厚さ方向をZ軸とし、それぞれの軸方向の屈折率をnx、ny、nzとしたとき、nx>ny>nzの特性を満足する複屈折性フィルムを有することを特徴とする光学フィルム。

【選択図】

図 1

出願人履歴

O O O O O O 3 9 6 4 19900831 新規登録

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社